

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 02-042770

(43)Date of publication of application : 13.02.1990

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01L 21/263

(21)Application number : 63-192484

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD  
UNIV NAGOYA  
RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 01.08.1988

(72)Inventor : MANABE KATSUhide  
KATO HISAYOSHI  
AKASAKI ISAMU  
AMANO HIROSHI**(54) MANUFACTURE OF LIGHT-EMITTING ELEMENT****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To realize a monochromatic color and high brightness of a luminous color by a method wherein an active layer is irradiated with an electron beam under conditions at an acceleration voltage of 0.1 to 9kV and at a specimen current of 0.2 $\mu$ A to 1mA.

**CONSTITUTION:** A layer composed of single-crystal AlXGa1-XN (including X=0) doped with an impurity is irradiated with an electron beam under conditions at an acceleration voltage of 0.1 to 9kV and at a specimen current of 0.2 $\mu$ A to 1mA. During this process, a remarkable difference is detected in a photoluminescence intensity characteristics before and after an image of an AlXGa1-XN (including X=0) semiconductor doped with the impurity is picked up. That is to say, it is possible to enhance luminous brightness of a blue color in a luminous characteristic and to lower the luminous brightness of a spectrum other than the blue color; the luminous brightness which is sensitive to a visible-ray region can be enhanced by irradiation with the electron beam. Thereby, it is possible to realize a high-brightness light-emitting element and its blue monochromatic color.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-42770

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

H 01 L 33/00  
21/263

識別記号

A

庁内整理番号

7733-5F  
7738-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 発光素子の製造方法

⑯ 特 願 昭63-192484

⑰ 出 願 昭63(1988)8月1日

⑱ 発 明 者	真 部 勝 英	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑱ 発 明 者	加 藤 久 喜	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑱ 発 明 者	赤 崎 勇	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
⑱ 発 明 者	天 野 浩	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
⑲ 出 願 人	豊田合成株式会社	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地
⑲ 出 願 人	名古屋大学長	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)
⑲ 出 願 人	新技術開発事業団	東京都千代田区永田町2丁目5番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 藤谷 修	

明 細 書

1. 発明の名称

発光素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 不純物のドーピングされた単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $x=0$  を含む) から成る層を活性層とする発光素子の製造方法において、

前記活性層に、加速電圧0.1kV～9kV、試料電流0.2μA～1mAの条件下で、電子線を照射することとを特徴とする発光素子の製造方法。

(2) 前記活性層は亜鉛(Zn)が不純物濃度  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上にドーピングされたGaNから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は不純物のドーピングされた単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $x=0$  を含む) から成る層を活性層とする発光素子の製造方法に関し、特に、発光色の単色化と高輝度化を図るものである。

【従来技術】

従来、青色発光のダイオードとしてGaN系半導体で構成されたものが知られている。

その発光ダイオードは、有機金属化合物気相成長法(MOCVD)により、サファイア基板の上に、単結晶のGaNからなるN導電型のN層を成長させた後、そのN層の上に不純物として亜鉛を添加しながら気相成長させることにより真性(INTRINSIC)のGaNから成るI層を形成して、そのN層及びI層に電極を形成した構成である。そして、その構造の発光ダイオードは、I層をN層に対して正電位とすることにより、活性層としてのI層に注入されたキャリアの再結合により発光させるものである。

【発明が解決しようとする課題】

このように、活性層であるI層の光学的性質及び電気的性質が、発光ダイオードとしての発光色、発光輝度、発光効率などの発光特性を決定している。

ところで、上記の発光性を決定するI層の物

性の1つにドーブされる亜鉛の不純物濃度がある。亜鉛の不純物濃度が低い場合 ( $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 未満) には、比較的発光強度の大きい青色発光だけが観測される。従って、このように1層を低不純物濃度とすれば、青色の単色発光の発光ダイオードを得ることができるが、1層の不純物濃度が低いと、1層は電氣的に不安定となり、短時間の動作で発光に必要な障壁がなくなり、抵抗体となることが多い。

これに対し、亜鉛の不純物濃度が高い場合 ( $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上) には、青色の発光強度は小さく、青色以外の可視光の発光が強く観測される。従って、1層を高不純物濃度とすれば、電氣的には安定するが、視感度の影響で青色以外の可視光が強く観測され、青色の単色発光性が阻害される。

このように、光学的性質及び電氣的性質の制御を同時に行うことが困難であり、高輝度の青色発光ダイオードを作成することが困難であった。

本発明は、上記の問題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、発光素

子の高輝度化と青色単色化を達成することである。  
【課題を解決するための手段】

本発明者等は発光素子の高輝度化と青色単色化を達成するために、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0$ を含む) 半導体の成長方法やその物性について鋭意研究を重ねてきた。本発明者等は、その過程において、不純物のドーブされた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0$ を含む) 半導体の走査電子顕微鏡 (SEM) によるイメージ撮影の前後におけるフォトルミネッセンス強度特性に顕著な差異が見られることを発見した。

即ち、SEM イメージの撮影後における $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0$ を含む) 半導体のフォトルミネッセンス強度特性において、青色以外のスペクトルの発光強度が低下し、青色の発光強度が増加することが明らかになった。

本発明は係る発見に基づいてなされたものであり、従って、上記課題を解決するための発明の構成は、不純物のドーブされた単結晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0$ を含む) から成る層を活性層とする発光素子の製造方法において、活性層に、加速電圧 $0.1\text{kV} \sim 9\text{kV}$

、試料電流 $0.2 \mu\text{A} \sim 1\text{mA}$ の条件下で、電子線を照射することを特徴とするものである。

この電子線の加速電圧が $9\text{kV}$ 以上となると、電子線の照射強度が大きくなり過ぎ、照射部分で試料温度が局所的に上昇するため望ましくない。又、電子線の加速電圧が $0.1\text{kV}$ 以下となると、活性層の光学的性質の改善に効果がない。同様に、試料電流は、 $0.2 \mu\text{A} \sim 1\text{mA}$ の範囲となることが望ましい。

又、電子線の照射面積は、 $0.01\text{mm}^2 \sim 1\text{mm}^2$ が望ましい。電子線の照射面積が $1\text{mm}^2$ 以上となると、照射される電子線のエネルギーが分散され過ぎ、強度低下を起し好ましくない。それに対し、電子線の照射面積が、 $0.01\text{mm}^2$ 以下となると、電子線の照射強度が大きくなり過ぎ好ましくない。

又、活性層は、亜鉛 (Zn) が不純物濃度 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上にドーブされることが素子の電氣的特性を安定化させる上で望ましく、又、光学的性質の改善の効果も大きい。

【発明の効果】

不純物のドーブされた単結晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0$ を含む) から成る層に、加速電圧 $0.1\text{kV} \sim 9\text{kV}$ 、試料電流 $0.2 \mu\text{A} \sim 1\text{mA}$ の条件下で、電子線を照射することにより、その層の光学的性質を改善することができた。即ち、発光特性において、青色の発光強度を向上させ、青色以外のスペクトルの発光強度を低下させることができた。又、可視光帯域を活性とする発光強度も電子線の照射により向上した。又、この光学的性質は電子線の照射後も長期にわたり安定した。

また、本発明は、従来の走査電子顕微鏡、電子線回折装置あるいは階層型発光測定装置を利用でき、しかも短時間で処理が行われるため生産性にも優れている。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

発光素子は、有機金属化合物気相成長法 (以下「MOVPE」と記す) による気相成長により第1図に示す構造に作成された。

用いられたガスは、 $\text{NH}_3$  とキャリアガス  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  とトリメチルガリウム ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMG」と記す) とドーパントガスとしてのジエチル亜鉛 ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) (以下「DEZ」と記す) である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したc面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセブタに装着する。

次に、反応室内の圧力を5Torrに減圧し、 $\text{H}_2$ を流速0.3ℓ/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

次に、サファイア基板1の温度を600℃に保持し、 $\text{H}_2$ を2.5ℓ/分、 $\text{NH}_3$ を1.5ℓ/分、TMGを $1.7 \times 10^{-3}$ モル/分で30分間供給し、膜厚約3μmのGaNからなるN層2を形成した。

次に、上記のように表面にN層2の形成されたサファイア基板1を反応室から取り出し、ホトリソグラフィ、エッチング工程等をへて、N層2上の不純物のドーパされた半導体を気相成長させない部分にマスクを形成した。

その後、このマスクの形成されたサファイア基

板1を洗浄後、再度、サセブタに装着し、反応室の圧力を前と同一の状態とした。そして、前と同様に気相エッチングした後、サファイア基板1の温度を700℃に保持し、 $\text{H}_2$ を2.5ℓ/分、 $\text{NH}_3$ を1.5ℓ/分、TMGを $1.7 \times 10^{-3}$ モル/分、DEZを $5 \times 10^{-3}$ モル/分で5分間供給して、I型のGaNから成るI層3を膜厚1.0μmに形成した。

その後、反応室から表面に上記のようにN層2及びI層3の成長されたサファイア基板1を取り出し、マスクを除去して洗浄した後、活性層としてのI層3に改良された反射電子線回折装置を用いて電子線を照射した。改良された反射電子線回折装置は、加速電圧を50KV以下、試料電流を1mA以下の全範囲にわたり連続的に変化することができる。

活性層であるI層3に、加速電圧0.1kV～9kV、試料電流0.2μA～1mAの条件下で、電子線を照射した後、N層2とI層3の上にアルミニウム電極4、5をそれぞれ蒸着した。そして、サファイア基板1を所定の大きさにカッティングして、電

極4、5にそれぞれリード線6、7を接続して発光ダイオードを作成した。

この発光ダイオードは、I層3をN層2に対し正電位とすることにより、I層3にN層2から注入された電子の再結合により、活性層であるI層3から発光する。

このように、活性層であるI層に電子線が照射された発光ダイオードは、電子線を照射する前に比べて、可視光領域の輝度が向上した。また、スペクトルでは青色の輝度が向上し、青色以外のスペクトルの輝度が低下した。又、長時間に亘って安定した発光特性が得られた。

本発明者は、更に、活性層であるI層3における不純物濃度と電子線照射による効果との関係を詳しく調べるため、不純物濃度が異なるGaIn層を各種試料として製造した。その不純物濃度が異なるGaIn層は、サファイア基板上に亜鉛をドーピングしながらMOVPEにより5μmの厚さに気相成長されたものである。

#### 実験1

亜鉛を $1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ドーピングしたGaN層に、表面に垂直に電子線を入射させた。照射面積は約0.1mm<sup>2</sup>、試料電流は32μA、加速電圧は6kV、1スポットの照射時間は2分、走査面積は16mm<sup>2</sup>である。

この試料の電子線の照射前後におけるフォトルミネッセンス強度特性の測定結果を第2図に示す。第2図において、曲線Bが照射前の特性を示し、曲線Aが照射後の特性を示す。波長424nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により20倍に向上した。それに対し、波長650nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により1/5に減少した。このことから、電子線の照射により発光色が青色に推移すると共にその発光輝度が大きくなったのが分る。

#### 実験2

亜鉛を $1.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ドーピングしたGaN層に、表面に垂直に電子線を入射させた。照射面積は約0.1mm<sup>2</sup>、試料電流は20μA、加速電圧は6kV、1スポットの照射時間は2分、走査面積は9mm<sup>2</sup>である。

この試料の電子線の照射前後におけるフォトル

ミネッセンス強度特性の測定結果を第3図に示す。第3図において、曲線Bが照射前の特性を示し、曲線Aが照射後の特性を示す。波長436nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により照射前の波長420nmにおけるフォトルミネッセンス強度より4倍向上している。

青色以外のスペクトルが観測されないのは、不純物濃度が低くなったためであると考えられる。

### 実験3

亜鉛を $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープしたGaN層に、表面に垂直に電子線を入射させた。照射面積は約0.1mm<sup>2</sup>、試料電流は30μA、加速電圧は6kV、1スポットの照射時間は2分、走査面積は9mm<sup>2</sup>である。

この試料の電子線の照射前後におけるフォトルミネッセンス強度特性の測定結果を第4図に示す。第4図において、曲線Bが照射前の特性を示し、曲線Aが照射後の特性を示す。波長428nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により10倍に向上している。

実験3は実験2と比べて不純物濃度がほぼ等し

く、加速電圧が等しく、試料電流を大きくしていることから、電子線照射時の試料電流が増加すると、青色の発光輝度がより向上することが理解される。

### 実験4

亜鉛を $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープしたGaN層に、表面に垂直に電子線を入射させた。照射面積は約0.1mm<sup>2</sup>、試料電流は30μA、加速電圧は6kV、1スポットの照射時間は2分、走査面積は16mm<sup>2</sup>である。

この試料の電子線の照射前後におけるフォトルミネッセンス強度特性の測定結果を第5図に示す。第5図において、曲線Bが照射前の特性を示し、曲線Aが照射後の特性を示す。波長420nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により2.5倍に向上している。それに対し、波長556nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により1/2に減少した。このことから、電子線の照射により、発光色の青色への単色化が行われたことが分る。

### 実験5

亜鉛を $1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープしたGaN層に、表面に垂直に電子線を入射させた。照射面積は約0.1mm<sup>2</sup>、試料電流は20μA、加速電圧は6kV、照射時間は2分、走査面積は9mm<sup>2</sup>である。

この試料の電子線の照射前後におけるフォトルミネッセンス強度特性の測定結果を第6図に示す。第6図において、曲線Bが照射前の特性を示し、曲線Aが照射後の特性を示す。波長420nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により10倍に向上している。それに対し、波長556nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により1/2に減少した。このことから、電子線の照射により、発光色の青色への単色化が行われることが分る。

### 実験6

亜鉛を $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープしたGaN層に、表面に垂直に電子線を入射させた。照射面積は約0.1mm<sup>2</sup>、試料電流は30μA、加速電圧は6kV、照射時間は2分、走査面積は16mm<sup>2</sup>である。

この試料の電子線の照射前後におけるフォトル

ミネッセンス強度特性の測定結果を第7図に示す。第7図において、曲線Bが照射前の特性を示し、曲線Aが照射後の特性を示す。波長420nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により4倍に向上している。それに対し、波長556nmにおけるフォトルミネッセンス強度は電子線の照射により1/2に減少した。このことから、電子線の照射により、発光色の青色への単色化が行われることが分る。

### 結論

上記の実験から次のことが分かった。

- (1) 電子線の照射により波長約420nmの青色の発光輝度が向上する。
- (2) 電子線の照射により波長約556nmの赤色の発光輝度が減少する。
- (3) 同一の不純物濃度の場合には、電子線照射時における試料電流が大きい程上記(1)、(2)の効果が顕著である。

尚、試料温度が上昇すると悪影響をもたらすため、電子線の照射面積は小さくし短時間で処理さ

ることが必要である。従って照射面積は1mm<sup>2</sup>以下が好ましい。また加速電圧は9kV以下であることが好ましい。

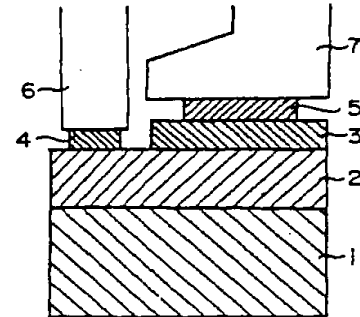
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の具体的な一実施例方法により製造される発光ダイオードの構成を示した断面図。第2図～第7図は、Zn不純物をドーピングしたGaH層の電子線照射前後によるフォトルミネッセンス強度特性の測定図である。

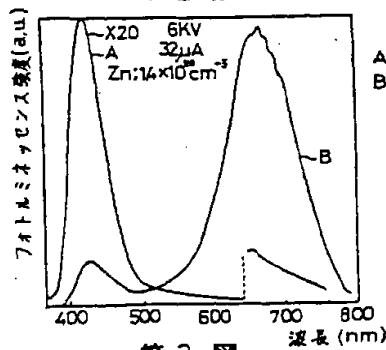
1……サファイア基板 2……N層 3……I層  
4, 5……電極 6, 7……リード線

特許出願人 豊田合成株式会社  
特許出願人 名古屋大学長  
特許出願人 新技術開発事業団  
代理人 弁理士 藤谷 修

第1図

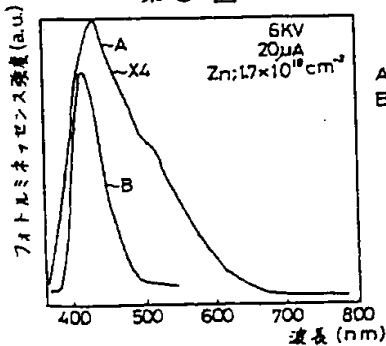


第2図



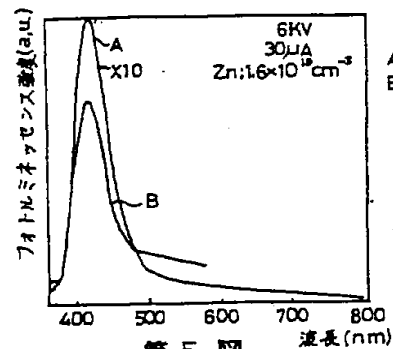
A: 電子線照射後  
B: 電子線照射前

第3図



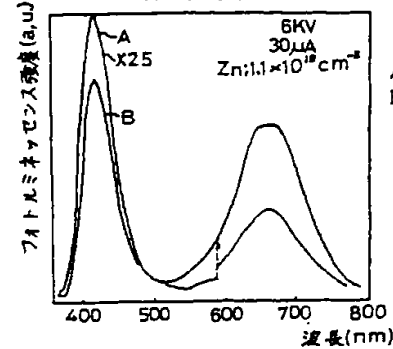
A: 電子線照射後  
B: 電子線照射前

第4図



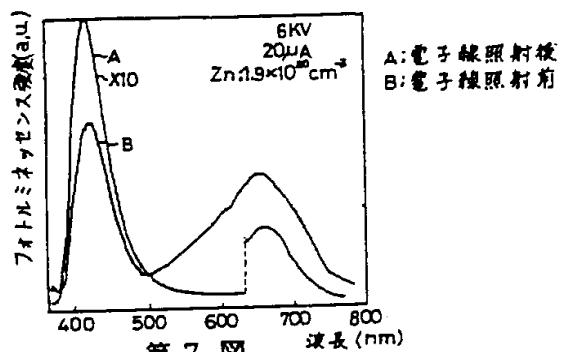
A: 電子線照射後  
B: 電子線照射前

第5図



A: 電子線照射後  
B: 電子線照射前

第 6 図



第 7 図

